

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
6. September 2002 (06.09.2002)

PCT

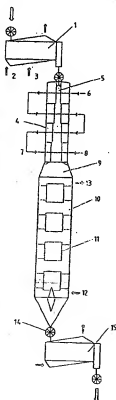
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/068498 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation: C08G 63/80, 63/88, C08F 6/26
- (72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BORER, Camille [CH/CH]; Hellerweg 12, CH-8247 Flurlingen (CH). MÜLLER, Martin [CH/CH]; Kronbergstrasse 3, CH-9240 Uzwil (CH). CULBERT, Brent-Allen [NZ/CH]; Marktgasse 66, CH-9500 Wil (CH).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/CH01/00124
- (22) Internationales Anmeldedatum: 26. Februar 2001 (26.02.2001)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (74) Gemeinsamer Vertreter: BÜHLER AG; Patentabteilung, CH-9240 Uzwil (CH).
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
- (17) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BÜHLER AG [CH/CH]; Patentabteilung, CH-9240 Uzwil (CH).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR THE CONTINUOUS POLYCONDENSATION OF POLYESTER MATERIAL IN THE SOLID PHASE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR KONTINUIERLICHEN POLYKONDENSATION VON POLYESTERMATERIAL IN FESTER PHASE



(57) Abstract: The invention relates to a method and device for the continuous polycondensation of polyester material in the solid phase, in particular in the form of partially crystalline granulate. The aim of the invention is to achieve a high product throughput on recrystallising and recondensation of polyester material with a low initial IV. Said aim is achieved, whereby on recrystallisation, a low residence time of 1-10 minutes is achieved, by means of a rapid heating of a thin product layer, followed by an SSP treatment.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur kontinuierlichen Polykondensation von Polyester material in fester Phase, insbesondere in Form von teilkristallisiertem Granulat. Gemäss der gestellten Aufgabe soll ein hoher Produktdurchsatz beim Nachkristallisieren und Nachkondensieren von Polyester material mit tiefen Anfangs-IV erreicht werden. Gelöst wird diese Aufgabe dadurch, dass beim Nachkristallisieren eine geringe Verweilzeit von 1-10 Minuten durch sehr schnelles Aufheizen einer Produktschicht geringer Dicke erreicht wird. Dem folgt eine SSP-Behandlung.

WO 02/068498 A1



MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,
TI, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Verfahren und Vorrichtung zur kontinuierlichen Polykondensation von Polyestermaterial in fester Phase

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Polykondensation von Polyestermaterial in fester Phase, insbesondere von PET in Form von Granulat oder dergleichen gemäss dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1 sowie eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens gemäss dem Oberbegriff des Patentanspruchs 11.

Je nach dem Verwendungszweck von Polyestermaterialien sind besondere Eigenschaften erforderlich. Können gewisse Eigenschaften bereits mit der Rezeptur von Komponenten, Co-Komponenten oder Additiven gezielt modifiziert werden, sind andere Eigenschaften wie z.B. ein hohes Molekulargewicht und hohe Reinheit erst durch eine Nachbehandlung in fester Phase (SSP) erreichbar. Da Polyesterproduktion und Nachbehandlung meist zeitlich und örtlich getrennt erfolgen, wird als Zwischenprodukt ein Granulat hergestellt. Dieses fällt auf Grund geringer Kristallisationsgeschwindigkeit und schneller Abkühlung der Polyesterschmelze in amorpher Form an. Beim Granulieren und Lagern nimmt das Granulat Feuchtigkeit auf, was beim späteren Wiederaufschmelzen zur Hydrolyse führen kann. Zudem haben amorphe Polyestergranulate bei höheren Temperaturen (insbesondere oberhalb 100°C) eine starke Tendenz zum Verkleben.

Es sind diverse Verfahren und Vorrichtung zum herkömmlichen Kristallisieren und Nachkondensieren von Polyestermaterialien in fester Phase bekannt, so z.B. gemäss der EP-A-379684 oder DE-AS-2559290 oder der US-PS 4238593. Um ein Verkleben zu vermeiden erfolgt gemäss US-A-4064122 ein intensives Bewegen der Granulate beim Kristallisieren und Polykondensieren.

Hierbei sind auch Lösungen bekannt, das Verhältnis zuströmendes Prozessgas zu auslaufendem Produkt beim Nachkondensieren kleiner 0,6 zu halten (EP-A-717061), um das Thermoprofil besser zu regeln und Verunreinigungen effektiv zu entfernen. Der Gasstrom kann im Gegenstrom oder gleichsinnig zum Produktstrom erfolgen.

Zur Vermeidung eines erneuten Aufheizens der Granulate für die Nachbehandlung wurde bereits vorgeschlagen, ohne Abkühlung der Schmelze ein Extrudieren, Pelletieren und Kristallisieren von Polyestermaterial auszuführen (EP-A-822214). Hierbei wird eine Temperatur von 160°C bis 220°C beibehalten und für den nachfolgenden SSP-Prozess ist nur ein geringfügiger Temperaturanstieg auf ca. 170°C bis 230°C erforderlich. Eine ähnliche Lösung offenbaren die WO-A-97/23543 und die US-A-5510454, wo Schmelzetropfen auf eine heisse Metallplatte gelangen und teilweise kristallisieren. Auf Grund spezifischer Kristallstrukturen sollen die erreichbaren IV-Werte kleiner 0,3 sein. Tiefe IV-Werte von 0,4 bis 0,6 sind auch der US-A-4154920 zu entnehmen.

Es ist auch bekannt, anstelle der Metallplatte ein Band vorzusehen (ROLLDROP) oder das Material durchläuft in Strangform eine Trocknungsstrecke mit einer Ablaufrinne, welche luftdurchströmt ist, wobei nach dem Trocknen ein Granulieren erfolgt (WO-A-94/25239).

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur kontinuierlichen Polykondensation von Polyestermaterial in fester Phase zu entwickeln, welches einen hohen Durchsatz von Polyestermaterial ermöglicht. Die Lösung der Aufgabe erfolgt mit den kennzeichnenden Merkmalen des Patentanspruchs 1.

Der Erfindung liegt weiterhin die Aufgabe zugrunde, eine Vorrichtung zur Durchführung eines solchen Verfahrens zu schaffen.

Bevorzugte Ausführungsvarianten sind in den Unteransprüchen offenbart.

Die Erfindung geht davon aus, dass es möglich ist, grosse Mengen von Polyestermaterial einer SSP-Behandlung zu unterziehen, ohne die gegebenen Kristallstrukturen zu schädigen, wenn ein schnelles Aufheizen erfolgt. Dieses schnelle Aufheizen zum Nachkristallisieren kann sowohl mit kalten als auch mit heissen Granulaten erfolgen. Es ist notwendig, geringe Schichthöhen an Granulat einzuhalten, um bei hohem Durchsatz ein schnelles Aufheizen (durchströmen mit heissem Prozessgas) innerhalb weniger Minuten zu erreichen. Ein solches schnelles Aufheizen muss zugleich kontrol-

liert erfolgen (Aufheizrate), um ein An- bzw. Aufschmelzen des Polyestermaterials zu vermeiden.

Nachfolgend ist die Temperatur zu halten und einzustellen, um trotz üblicher Verweilzeiten (bis ca. 40 Stunden) im Reaktor ein Verkleben bei der SSP-Behandlung zu vermeiden.

Bezogen auf die hohe Produktmenge ist nur ein geringer Energie- und Gasaufwand erforderlich.

Die Erfindung wird nachfolgend in einem Beispiel an Hand einer Zeichnung näher beschrieben. In der Zeichnung zeigen die

Figur 1: eine erste Ausführungsform in einer Prinzipdarstellung

Figur 2: eine zweite Ausführungsform in einer Prinzipdarstellung

Figur 3: eine dritte Ausführungsform in einer Prinzipdarstellung und

Figur 4: eine weitere Ausführungsform in einer Prinzipdarstellung.

Gemäss Figur 1 gelangt ein amorphes oder teilkristallisiertes (ca. 0-50%) Polyestergranulat mit einem IV von bis zu 0.7 und mit tiefer Temperatur (Raumtemperatur oder höher) oder in heissem Zustand (bis ca. 200°C) in ein Fliessbett 1 (Typ OTWG der Anmelderin). Dort erfolgt ein Durchströmen des Granulates mit heissem Prozessgas 2, z. B. Luft oder Stickstoff. Die zugeführte hohe Gasmenge weist eine Geschwindigkeit von 1,5-4 m/s auf. Innerhalb von 2-8 Minuten wird das Granulat auf 200°C bis 250°C erwärmt, weshalb die Schichthöhe nur 1-30 cm, vorzugsweise 2-15 cm beträgt. Bei bekannten Verfahren beträgt die Aufheiz- und Verweilzeit 2-25 Minuten, bevorzugt 15 Minuten (EP-A-379684) oder 5-30 Minuten (EP-A-822214). Anstelle eines Gaseintrittes 2 können auch zwei Gaseintritte 2 und 3 mit unterschiedlichen Gaseintrittstemperaturen verwendet werden.

Der Nachkristallisator 4, in den das Granulat von oben in einen Kanal 5 gelangt, entspricht in seinem Aufbau auch der Offenbarung der DE-A-19743461 der Anmelderin. Der Kanal kann sich von ca. 5-10 cm Breite (oben) auf ca. 20-30 cm im mittleren Bereich und bis ca. 40-60 cm im unteren Bereich des Nachkristallisators 4 vergrössern.

Der Kanal 5 kann aber auch eine konstante Breite von z.B. 10 cm bis z.B. 60 cm aufweisen. Das Granulat wird im Kreuzstrom mit hohen Gasmengen durchströmt mit einem Gaseintritt 6 und einem Gasaustritt 8. Der Gaseintritt kann auch an Position 7 erfolgen mit dem entsprechenden Gasaustritt an Position 6. Alternativ ist auch ein Gleich- oder Gegenstrom des Gases durch das Produkt direkt möglich. Auf Grund der offenbarten Ausbildung des Nachkristallisators ergibt sich eine gleichmässige Durchströmung des Granulates bei kurzen Aufheiz- und Verweilzeiten mit nachfolgendem Tempem (ca. 0,2 bis 3 Stunden, bevorzugt 0,5 bis 1 Stunde), bei Temperaturen zwischen 200 und 250°C.

Über einen Kanal 9 gelangt das Granulat direkt in den Reaktor 10, wo es bei gleichbleibender Temperatur zwecks SSP-Behandlung bis ca. 40 Stunden verweilt. Zur Vergleichsmässigung des Durchlaufs und um ein Verkleben zu verhindern, weist der Reaktor 10 Einbauten 11 auf, wie sie aus der CH-A-689284 der Anmelderin bekannt sind. Es kann mit entsprechend geringen Gasmengen im Gegenstrom gefahren werden. Als Prozessgas wird Inertgas z.B. Stickstoff verwendet. Das Produkt wird im Bereich des Gaseintrittes 12 vorgekühlt mit einer Gaseintrittstemperatur kleiner oder gleich 60 °C. Der Gasaustritt des Reaktorgases erfolgt bei Position 13, kann alternativ aber auch an Position 8 erfolgen.

Bei schnellem Aufheizen des Produktes nahe beim Schmelzpunkt, was bei der vorgeschlagenen Betriebsweise geschieht (im Fließbett 1 und Nachkristallisor 4), wird die Kristallinitätsbildung begrenzt und es hat sich gezeigt, dass dadurch die SSP-Reaktivität stark ansteigt (der IV-Aufbau/h ist bedeutend höher als bei konventionellem Aufheizen). Siehe dazu Tabelle 1.

Das SSP-behandelte Granulat verlässt den Reaktor 10 durch eine Schleuse 14, um in einem Fließbettkühler 15 auf unter 60°C Produkttemperatur weitergekühlt zu werden.

Als Nachkristallisor kann auch ein üblicher Dächertrockner zur Anwendung gelangen. Ebenso könnte ein zweistufiger Kristallisor zur Anwendung gelangen.

In einer zweiten Ausführung gemäss Figur 2 gelangt das wiederum kalte oder heisse Granulat in einen Kanal 22 einer Anlage, die in sich Nachkristallisor 21 und Reaktor

27 vereint. Der Nachkristallisator 21 weist einen ähnlichen Aufbau auf wie derjenige von der ersten Ausführung in Figur 1 (Nachkristallisator 4). Das Aufheizen auf 200° C bis 250°C erfolgt schnell und zwar in den obersten Abteilen des Nachkristallisators 21. Das Gas gelangt über den Gaseintritt 23 rasch an das Granulat im Kanal 22. Die Verweilzeit im Nachkristallisator 21 beträgt zwischen 0,5 und 8 Stunden. Im untersten Abteil des Nachkristallisators 21 kann das Produkt mit dem Gaseintritt 24 wieder leicht abgekühlt werden. Der Gasaustritt erfolgt an Position 25.

Über einen Kanal 26 gelangt das Granulat direkt in den Reaktor 27, wo es bei gleichbleibender Temperatur zwecks SSP-Behandlung bis ca. 36 Stunden verweilt. Die Beschreibung des Reaktors 27 und die Prozessklärungen von Ausführungsform 1 gelten auch für Reaktor 27. Nahe beim Boden des Reaktors 27, jedoch oberhalb eines Konusses ist ein Gaseintritt 29 vorgesehen. Ein weiterer Gaseintritt 30 befindet sich unterhalb des Kanals 26. Siehe Tabelle 1 zu den einzelnen Daten.

Das SSP-behandelte Granulat verlässt den Reaktor 27 durch eine Schleuse 31, um in einem Fließbettkühler 32 auf unter 60°C Produkttemperatur weiter gekühlt zu werden.

Eine dritte Ausführungsform gemäss Figur 3 beschrieben. Dabei gelangt ein amorphes oder teilkristallisiertes (ca. 0-50%) Polyestergranulat mit einem IV von bis zu 0,7 und mit tiefer Temperatur (Raumtemperatur oder höher) oder in heissem Zustand (bis ca. 200°C) in ein Fließbett 41 (Typ OTWG der Anmelderin). Dort erfolgt ein Durchströmen des Granulates mit heissem Prozessgas 42, z.B. Luft oder Stickstoff, welches über den Gaseintritt 42 und/oder 43 zugeführt wird. Die zugeführte hohe Gasmenge weist eine Geschwindigkeit von 1,5-4 m/s auf. Innerhalb von 2-8 Minuten wird das Granulat auf 200°C bis 250°C erwärmt, weshalb die Schichthöhe nur 1-30 cm, vorzugsweise 2-15 cm beträgt.

Anschließend gelangt das Granulat in einen Konditionierer 44, welcher mit ringförmigen Einbauten 45 aus Blech versehen ist. Die Einbauten 45 sind so angeordnet, dass eine gewisse Richtungsumkehr sowie bei geringem Produktdruck eine hohe Granulatsinkgeschwindigkeit erreicht wird. Die Sinkgeschwindigkeit im oberen Bereich des Konditionierers 44 ist höher als im nachfolgenden Reaktor 49, zumindest jedoch etwa gleich. Die Einbauten 45 können auch gerade (vertikal) ausgeführt sein.

Der Konditionierer 44 dient dem weiteren Erwärmen des Granulates bis auf ca. 220°C -250°C, dem Einstellen und Halten der Temperatur, ggf. dem Kühlen bei Überhitzung.

Im Gleichstrom oder Gegenstrom wird das Granulat mittels Prozessgas erwärmt (Gaseintritt 46 und Gasaustritt 47 können ggf. vertauscht sein) und während 1-8 Stunden im Konditionierer 44 gehalten. Dabei wird der IV-Wert erhöht.

Anschließend gelangt das Granulat via Übergangsteil 48 direkt in den unter dem Konditionierer 44 befindlichen Reaktor 49, wo es bei gleichbleibender Temperatur zwecks SSP-Behandlung bis ca. 36 Stunden verweilt. Zur Vergleichsmässigung des Durchlaufs und um ein Verkleben zu verhindern, weist der Reaktor 49 Einbauten 50 auf, wie sie ebenfalls aus der CH-A-689284 der Anmelderin bekannt sind. Es kann mit entsprechend geringen Gasmengen im Gegenstrom gefahren werden. Als Prozessgas wird Inertgas z.B. Stickstoff verwendet. Das Produkt wird im Bereich des Gaseintritts 51 vorgekühlt mit einer Gaseintrittstemperatur kleiner 60 °C. Analog zu Figur 2 ist ein Gasaustritt 52 vorgesehen.

Bei schnellem Aufheizen des Produktes nahe beim Schmelzpunkt, was bei einer Betriebsweise wie der vorgeschlagenen passiert (im Fließbett 41 und Konditionierer 44), wird die Kristallinitätsbildung begrenzt und es hat sich gezeigt, dass dadurch die SSP-Reaktivität stark ansteigt (der IV-Aufbau/h ist bedeutend höher als bei konventionellem Aufheizen). Siehe dazu auch Tabelle 1.

Das SSP-behandelte Granulat verlässt den Reaktor 49 durch eine Schleuse 53, um in einem Fließbettkühler 54 auf unter 60°C weiter gekühlt zu werden.

Bei einer weiteren Ausführungsform gemäss Figur 4 gelangt ein amorphes oder teilkristallisiertes (ca. 0-50%) Polyestergranulat mit einem IV von bis zu 0.7 und mit tiefer Temperatur (Raumtemperatur oder höher) oder in heissem Zustand (bis ca. 200°C) in ein Fließbett 61 (Typ OTWG der Anmelderin). Dort erfolgt ein Durchströmen des Granulates mit heissem Prozessgas 62, z.B. Luft oder Stickstoff. Die zugeführte hohe Gasmenge weist eine Geschwindigkeit von 1,5-4 m/s auf. Innerhalb von 2-8 Minuten wird das Granulat auf 200°C bis 250°C erwärmt, weshalb die Schichthöhe nur 1-30

cm, vorzugsweise 2-15 cm beträgt. Anstelle eines Gaseintrittes 62 können auch zwei Gaseintritte 62 und 63 mit unterschiedlichen Gaseintrittstemperaturen verwendet werden.

Anschließend gelangt das Granulat über einen Verteiler 64 in einen Konditionierer 65. Der Verteiler verteilt das Produkt mittels 6 bis 16 Rohren über die ganze Ringoberfläche des Konditionierers 65. Der Konditionierer 65 selbst ist als Hohlzylinder ausgebildet. Im Aussenring bewegt sich das Produkt von oben nach unten. Der Innenring 66 ist frei von Produkt und Gas. Aussendurchmesser minus Innendurchmesser des Hohlzylinders beträgt konstant 80 bis 200 cm, bevorzugt 120 – 160 cm (Produktabstand zwischen Aussenwand zu Innenwand beträgt daher 40 bis 100 cm, bevorzugt 60 – 80 cm). Dadurch ergibt sich ein geringer Produktdruck und eine hohe Granulatsinkgeschwindigkeit im Konditionierer 65. Die Geometrie des Konditionierers 65 kann auch analog zum Nachkristallisators 4 gemäss der ersten Ausführungsform ausgebildet sein, d.h. dass der mit Produkt gefüllte Teil des Konditionierers von oben nach unten mit dem Durchmesser zunimmt, d.h. dass der Produktabstand zwischen Aussenwand und Innenwand stufenweise oder kontinuierlich von oben nach unten zunimmt, z.B. von 40 cm zuoberst bis 100 cm zuunterst in Produktströmungsrichtung. Dadurch ist im obersten Bereich des Konditionierers der Produktdruck am kleinsten und die Sinkgeschwindigkeit am grössten und verändert sich dann mit zunehmender Behandlungszeit des Granulates. Weiterhin ist ein Gaseintritt 68 vorgesehen.

Der Konditionierer 65 dient dem weiteren Erwärmen des Granulates bis auf ca. 200 – 250°C, bevorzugt 220 – 235°C, dem Einstellen und Halten der Temperatur, ggf. dem Kühlen bei Überhitzung. Im Gleichstrom (Gaseintritt 68 und Gasaustritt 69) oder im Gegenstrom (Gaseintritt 69 und Gasaustritt 68) wird das Granulat mittels Prozessgas erwärmt während 1–8 Stunden im Konditionierer 65 gehalten. Dabei wird der IV-Wert erhöht.

Aus dem Konditionierer 65 gelangt das Produkt in ein Übergangsteil 70. Hier wird die Temperatur für den nachfolgenden Reaktor 73 eingestellt. Dies erfolgt mit einer Gaszuführung 72 mittels Inertgas (Gegenstromwärmeaustausch), wobei die Temperatur je nach Produkt zwischen 200°C und 250°C betragen kann. Alternativ kann auf das Übergangsteil 70 verzichtet werden.

Aus dem Übergangsteil 70 gelangt das Granulat in den Reaktor 73, wo es bei gleichbleibender Temperatur zwecks SSP-Behandlung bis zu 40 Stunden verweilt. Zur Vergleichsmässigung des Durchlaufs und um ein Verkleben zu verhindern, weist der Reaktor 73 Einbauten 74 auf, wie sie aus der CH-A-689284 der Anmelderin bekannt sind. Es kann mit entsprechend geringen Gasmengen im Gegenstrom gefahren werden. Als Prozessgas wird Inertgas z.B. Stickstoff verwendet. Das Produkt wird im Bereich des Gaseintrittes 75 vorgekühlt mit einer Gaseintrittstemperatur kleiner oder gleich 60 °C. Der Gasaustritt des Reaktorgases erfolgt bei Position 69.

Bei schnellem Aufheizen des Produktes nahe beim Schmelzpunkt, was bei der vorgeschlagenen Betriebsweise geschieht (im Fließbett 61 und Konditionierer 65), wird die Kristallinitätsbildung begrenzt und es hat sich gezeigt, dass dadurch die SSP-Reaktivität stark ansteigt (der IV-Aufbau/h ist bedeutend höher als bei konventionellem Aufheizen). Siehe dazu Tabelle 1.

Das SSP-behandelte Granulat verlässt den Reaktor 10 durch eine Schleuse 76, um in einem Fließbettkühler 77 auf unter 60°C Produkttemperatur weiter gekühlt zu werden.

Weiterhin wäre auch denkbar, einen mittleren Gasaustritt 69 aus dem Reaktor 73 und/oder Konditionierer 65 vorzusehen. Er würde eine Umkehrung üblicher, dächerförmiger Gasverteiler 67, 71 darstellen. Zur Gewährleistung entsprechender Druckverhältnisse erfolgt dann der Gasaustrag über ein Zentralrohr und vier um 90° versetzt angeordnete Gasaustrittsrohre. Es können ein oder zwei derartige Gasaustritte bei gleichsinniger Durchströmung vorgesehen sein, um die grossen Gasmengen gut zu führen.

Das Produkt kann bei allen Ausführungsformen kombiniert im Gegenstrom und gleichsinnig durchströmt werden, um einen niedrigen Druck, bevorzugt unter 1 bar zu erreichen.

Um das Prozessgas nach dem Austritt aus Reaktor, Nachkristallisor und/oder Vorwärmer erneut verwenden zu können, durchläuft es eine Gasreinigung bevorzugt, einen

Filter, einen Gaswäscher/Scrubber oder einen Katalysator und einen Molekularsieb-trockner.

Tabelle 1a: Der Einfluss von der Heizungsrate bis zu 200°C

Temperaturbereich	Heizungsrate	Gesamtzeit	Schmelzwärme	Kristallinität (Basis 100% = 115 J/g)
[°C]	[°C/min]	[min]	[J/g]	[%]
25-200	100	1.75	57.6	50.0
25-200	50	3.5	57.7	50.2
25-200	10	17.5	57.4	49.9
25-200	5	35	57.4	49.9

Tabelle 1b: Der Einfluss von der Heizungsrate bis zu 230°C

Temperaturbereich	Heizungsrate	Gesamtzeit	Schmelzwärme	Kristallinität (Basis 100% = 115 J/g)
[°C]	[°C/min]	[min]	[J/g]	[%]
25-230	100	2.05	51.1	44.4
25-230	50	4.1	52.6	45.7
25-230	20	10.25	55.8	48.5
25-230	5	41	57.0	49.6

Tabelle 1c: Der Einfluss von Temperatur

Temperaturbereich	Heizungsrate	Gesamtzeit	Schmelzwärme	Kristallinität (Basis 100% = 115 J/g)
[°C]	[°C/min]	[min]	[J/g]	[%]
25-200	50	3.5	57.6	50.0
25-225	50	4.0	52.7	45.8
25-230	50	4.1	52.6	45.7
25-235	50	4.2	53.6	46.6

Tabelle 1d: Der Einfluss von Verweilzeit

Temperaturbereich	Heizungsrate	Gesamtzeit	Schmelzwärme	Kristallinität (Basis 100% = 115 J/g)
[°C]	[°C/min]	[min]	[J/g]	[%]
25-225	50	3	68.2	59.3
25-230	50	3	67.7	58.7
25-235	50	3	66.9	58.2

Verzeichnis der Kurzzeichen

- 1 Fließbett
- 2 Gaseintritt
- 3 Gaseintritt
- 4 Nachkristallisator
- 5 Kanal
- 6 Gaseintritt
- 7 Gaseintritt
- 8 Gasaustritt
- 9 Kanal
- 10 Reaktor
- 11 Einbauten
- 12 Gaseintritt
- 13 Gasaustritt
- 14 Schleuse
- 15 Fließbettkühler
- 21 Nachkristallisator
- 22 Kanal
- 23 Gaseintritt
- 24 Gaseintritt
- 25 Gasaustritt
- 26 Kanal
- 27 Reaktor
- 28 Einbauten
- 29 Gaseintritt
- 30 Gasaustritt
- 31 Schleuse
- 32 Fließbettkühler
- 41 Fließbett
- 42 Gaseintritt

- 43 Gaseintritt
- 44 Konditionierer
- 45 Einbauten
- 46 Gaseintritt
- 47 Gasaustritt
- 48 Übergangsteil
- 49 Reaktor
- 50 Einbauten
- 51 Gaseintritt
- 52 Gasaustritt
- 53 Schleuse
- 54 Fließbettkühler
- 61 Fließbett
- 62 Gaseintritt
- 63 Gaseintritt
- 64 Verteiler
- 65 Konditionierer
- 66 Innenring
- 67 Gasverteiler
- 68 Gaseintritt
- 69 Gasaustritt
- 70 Übergangsteil
- 71 Gasverteiler
- 72 Gaszuführung
- 73 Reaktor
- 74 Einbauten
- 75 Gaseintritt
- 76 Schleuse
- 77 Fließbettkühler

Patentansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen Polykondensation von Polyestermaterial in fester Phase, in Form von amorphem oder teilkristallisiertem Granulat durch Nachkristallisation bei 140°C bis 250°C und nachfolgender Nachkondensation bei ca. 200°C bis 250°C und abschließender Kühlung auf unter 60°C, wobei als Aufheiz- und Kühlmedium übliche Prozessgase eingesetzt werden, dadurch gekennzeichnet, dass die Aufheizzeit auf Nachkristallisationstemperatur und Verweilzeit 1-10 Minuten beträgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein schnelles Aufheizen bis nahe an den Schmelzpunkt des Polyestermaterials erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Aufheiz- und Verweilzeit bevorzugt 2-8 Minuten beträgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicke der vom Prozessgas beim Nachkristallisieren zu durchströmenden Produktschicht 1-10 cm, bevorzugt 3-8 cm beträgt.
5. Verfahren nach Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicke der Produktschicht in einem Kanal 5-60 cm beträgt.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass beim Nachkristallisieren eine hohe Gasmenge mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 1,5 bis 4 m/s verwendet wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Anfangs-IV des Polyestermaterials bis ca. 0,7 beträgt.

Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyestermaterial im Kreuzstrom (im Kanal) oder im Gegenstrom und/oder gleichsinnig durchströmt wird.

9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das nachkondensierte Polyestermaterial durch das Prozessgas im Bereich des Gaseintritts vorgekühlt wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass als Prozessgas bevorzugt Stickstoff verwendet wird.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass bei geringem Produktdruck eine hohe Granulatsinkgeschwindigkeit erreicht wird.

12. Vorrichtung zur kontinuierlichen Polykondensation von Polyestermaterial in fester Phase; bevorzugt Granulat, insbesondere zur Durchführung eines Verfahrens nach Anspruch 1, aufweisend einen Nachkristallisator (4, 21), einen Reaktor (10, 27), eine Granulatkühlung und eine Gasführung, dadurch gekennzeichnet, dass der Nachkristallisator (21) direkt über dem Reaktor (27) und mit diesem eine Einheit bildend angeordnet ist.

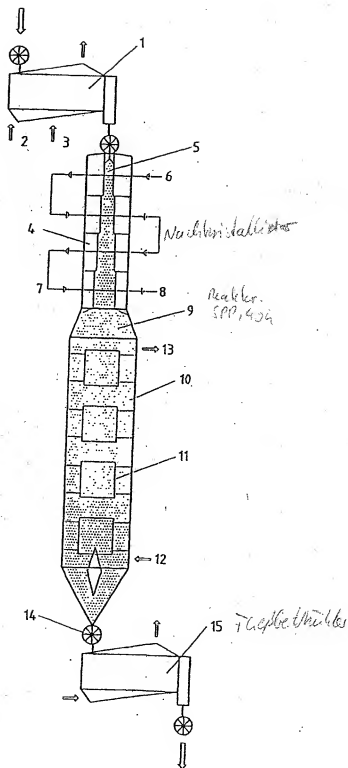
13. Vorrichtung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass dem Nachkristallisator (4) ein Fließbett (1) vorgeschaltet ist.

14. Vorrichtung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktor (10, 27, 49, 73) ringförmige Einbauten (4) aufweist, die bevorzugt gleichsinnig angeordnet sind.

15. Vorrichtung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Konditionierer (44) ringförmige Einbauten (45) aufweist, die gegensinnig angeordnet sind.

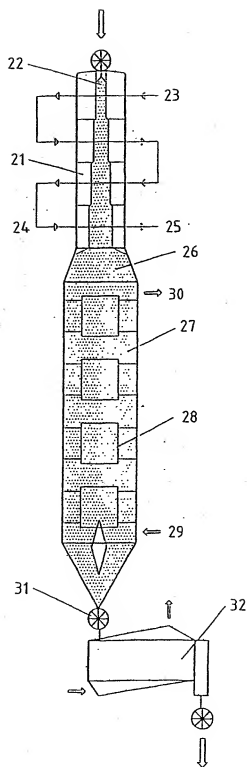
16. Vorrichtung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass sie zur Gasreinigung einen Filter, einen Gaswäscher/Scrubber oder einen Katalysator und einen Molekularsiebtrockner aufweist.

1/4



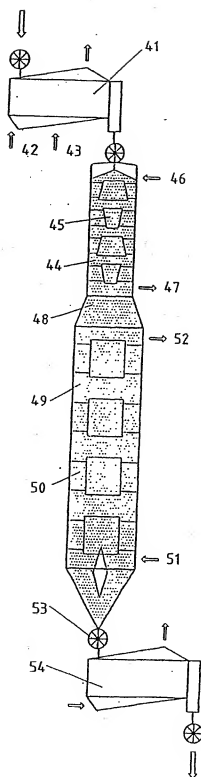
Figur 1

2/4



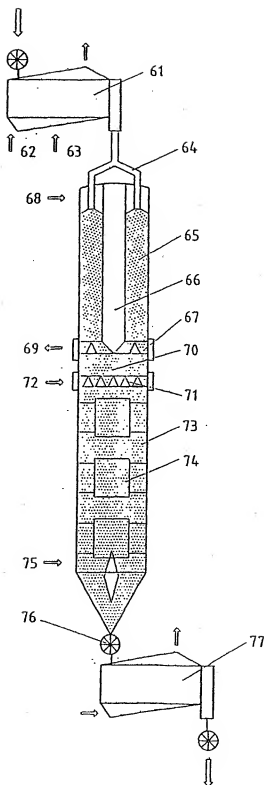
Figur 2

3/4



Figur 3

4/4



Figur 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 National Application No
 RU/CH 01/00124

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G63/80 C08G63/88 C08F6/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00 01754 A (SHELL INT RESEARCH) 13 January 2000 (2000-01-13) claims 1,7-9 page 6, paragraph 3 page 12, line 16 - page 13, line 2 page 14, paragraphs 2,3 page 14, line 30 - line 32 page 15 - page 17 example 4	1-3,7,8, 10
Y	DATABASE WPI Week 8412 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1984-071636 XP002166306 & JP 59 025815 A (TEIJIN LTD) abstract	1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 April 2001

Date of mailing of the international search report

14/05/2001

Name and mailing address of the ISA

 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, TX. 31 651 epo nl,
 Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lauteschlaeger, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/CH 01/00124

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 271 287 A (SHAH NIPUN M) 2 June 1981 (1981-06-02) column 2, line 57 -column 3, line 3; claim 1 column 3, paragraph 1 examples 1-4	1,7,8
Y	US 5 510 454 A (STOUFFER JAN M ET AL) 23 April 1996 (1996-04-23) column 2, line 3 - line 26 column 4, line 66 -column 5, line 13 column 5, line 37 - line 50 column 5, line 53 -column 6, line 2 column 7, line 38 - line 51	1-11
A	US 5 090 134 A (HAENI BEAT ET AL) 25 February 1992 (1992-02-25) claim 1 column 4, paragraph 2 column 4, line 61 -column 5, line 17	1-13
X	US 4 584 366 A (GERKING LUEDER ET AL) 22 April 1986 (1986-04-22) figure 1 claims 1,6 column 4, paragraph 1	12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

RU/CH 01/00124

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0001754 A	13-01-2000	AU 5031899 A US 6124423 A	24-01-2000 26-09-2000
JP 59025815 A	09-02-1984	NONE	
US 4271287 A	02-06-1981	NONE	
US 5510454 A	23-04-1996	AU 710116 B AU 4655196 A BR 9606774 A CA 2211410 A EP 0804498 A JP 10512608 T NZ 301186 A TR 9700645 T WO 9622319 A US 5532333 A US 5830982 A	16-09-1999 07-08-1996 06-01-1998 25-07-1996 05-11-1997 02-12-1998 29-09-1999 21-01-1998 25-07-1996 02-07-1996 03-11-1998
US 5090134 A	25-02-1992	AT 96369 T DE 58906032 D EP 0379684 A ES 2060728 T JP 2269119 A JP 3073498 B KR 137659 B US 5119570 A	15-11-1993 02-12-1993 01-08-1990 01-12-1994 02-11-1990 07-08-2000 30-04-1998 09-06-1992
US 4584366 A	22-04-1986	DE 3213025 A EP 0091566 A JP 58180527 A	06-10-1983 19-10-1983 22-10-1983

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PC1/CH 01/00124

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08G63/80 C08G63/88 C08F6/26

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 00 01754 A (SHELL INT RESEARCH) 13. Januar 2000 (2000-01-13) Ansprüche 1,7-9 Seite 6, Absatz 3 Seite 12, Zeile 16 - Seite 13, Zeile 2 Seite 14, Absätze 2,3 Seite 14, Zeile 30 - Zeile 32 Seite 15 - Seite 17 Beispiel 4	1-3,7,8, 10
Y	DATABASE WPI Week 8412 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1984-071636 XP002166306 & JP 59 025815 A (TEIJIN LTD) Zusammenfassung	1-11
	-/-	



Walters: Veröffentlichungen sind die Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nützlich ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

30. April 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

14/05/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bewollmächtigter Beauftragter

Lauteschlaeger, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

ICJ/CH 01/00124

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beiz. Anspruch Nr.
X	US 4 271 287 A (SHAH NIPUN M) 2. Juni 1981 (1981-06-02) Spalte 2, Zeile 57 -Spalte 3, Zeile 3; Anspruch 1 Spalte 3, Absatz 1 Beispiele 1-4	1,7,8
Y	US 5 510 454 A (STOUFFER JAN M ET AL) 23. April 1996 (1996-04-23) Spalte 2, Zeile 3 - Zeile 26 Spalte 4, Zeile 66 -Spalte 5, Zeile 13 Spalte 5, Zeile 37 - Zeile 50 Spalte 5, Zeile 53 -Spalte 6, Zeile 2 Spalte 7, Zeile 38 - Zeile 51	1-11
A	US 5 090 134 A (HAENI BEAT ET AL) 25. Februar 1992 (1992-02-25) Anspruch 1 Spalte 4, Absatz 2 Spalte 4, Zeile 61 -Spalte 5, Zeile 17	1-13
X	US 4 584 366 A (GERKING LUEDER ET AL) 22. April 1986 (1986-04-22) Abbildung 1 Ansprüche 1,6 Spalte 4, Absatz 1	12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

In nationales Abkürzungen

FL1/CH 01/00124

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0001754 A	13-01-2000	AU 5031899 A US 6124423 A	24-01-2000 26-09-2000
JP 59025815 A	09-02-1984	KEINE	
US 4271287 A	02-06-1981	KEINE	
US 5510454 A	23-04-1996	AU 710116 B AU 4655196 A BR 9606774 A CA 2211410 A EP 0804498 A JP 10512608 T NZ 301186 A TR 9700645 T WO 9622319 A US 5532333 A US 5830982 A	16-09-1999 07-08-1996 06-01-1998 25-07-1996 05-11-1997 02-12-1998 29-09-1999 21-01-1998 25-07-1996 02-07-1996 03-11-1998
US 5090134 A	25-02-1992	AT 96369 T DE 58906032 D EP 0379684 A ES 2060728 T JP 2269119 A JP 3073498 B KR 137659 B US 5119570 A	15-11-1993 02-12-1993 01-08-1990 01-12-1994 02-11-1990 07-08-2000 30-04-1998 09-06-1992
US 4584366 A	22-04-1986	DE 3213025 A EP 0091566 A JP 58180527 A	06-10-1983 19-10-1983 22-10-1983